

⑫ 公表特許公報 (A)

平5-504602

⑬ Int. Cl.

B 22 F 3/00
B 21 C 23/00
B 21 J 5/00

識別記号

A 6977-4K
A 7511-4E
Z 6778-4E

府内整理番号

審査請求 未請求
予備審査請求 有

部門(区分) 3 (4)

⑭ 公表 平成5年(1993)7月15日

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 急速凝固したマグネシウムベース金属合金の超塑性成形法

⑯ 特 願 平3-505972

⑯ 翻訳文提出日 平4(1992)8月20日

⑯ 出 願 平3(1991)2月18日

⑯ 国際出願 PCT/US91/01048

⑯ 國際公開番号 WO91/13181

⑯ 國際公開日 平3(1991)9月5日

⑰ 优先権主張 ⑯ 1990年2月20日⑯米国(US)⑯481,402

⑱ 発明者 ダス, サントシュ, ケイ アメリカ合衆国ニュージャージー州07869, ランドルフ, ファーム・ロード 10

⑲ 出願人 アライドーシグナル・インコー アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245

⑳ 代理人 弁理士 湯浅 基三 外5名

㉑ 指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1. 压密された金属物品から超塑性成形品を製造する方法において、該物品が本質的に式 $M_{0.2-1.0}Al_{0.1-0.5}Zn_{0.1-0.5}X$ (式中、Xはマンガン、セリウム、ネオジム、プラセオジムおよびイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、"a"は約0-15原子%、"b"は約0-5原子%、"c"は約0-2-3原子%、残部はマグネシウムおよび付随する不純物であり、ただし存在するアルミニウムと亜鉛の合計は約2-15原子%である)による急速凝固したマグネシウムベース合金粉末を圧縮することにより調製されたものであり、該合金が0.2-1.0ミクロンのサイズの固溶体相の実質的に均一なセル状網目構造、ならびに0.1ミクロン以下のサイズの、マグネシウムおよびアルミニウムを含有する金属間化合物相の折出物からなるミクロ組織を有し、該物品を約0.00021-0.00001m/sの成形速度で成形する工程からなる方法。

2. 成形工程が約160-275℃の温度で行われる、請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 成形工程が押出し工程である、請求の範囲第2項に記載の方法。

4. 成形工程が鍛造工程である、請求の範囲第2項に記載の方法。

明細書

急速凝固したマグネシウムベース金属合金の超塑性成形法

1. 発明の分野

本発明は、複雑なネット形状への良好な成形性および物品の良好な機械的特性の組み合わせを得るために、急速凝固したマグネシウムベース金属合金の粉末の圧密 (consolidation) により製造されたバルク物品を超塑性成形 (押出し、鍛造および圧延、その他) する方法に関するものである。

2. 先行技術の説明

マグネシウム合金はそれらの軽量性、高い比強度、ならびに室温および高められた温度の双方における高い比剛性のため、宇宙空間および自動車工業における構造用として魅力的な候補であると考えられている。マグネシウムは普通の大気条件下では妥当な耐食性を備えているが、塩素含有環境によって攻撃されやすい。さらに電気化学的系列におけるその極端な位置、および腐食性環境においてそれが保護的な自己回復性 (self-healing) の受動態を形成し得ないことにより表されるマグネシウムの高い化学反応性は、マグネシウム合金をより高度の貴金属と組み合わせた場合に電気化学的攻撃 (galvanic attack) を受けやすいものにしている。構造部材間の電池対形成 (galvanic coupling) のほかに、電気化学的腐食の電極として作用するマグネシウム合金内不均質性のため局所的腐食の起る可能性がある。マグネシウムのこの貧弱な耐食性は著しい割損となっており、マグネシウム合金の大規模な利用を妨害している。

金属系に急速凝固加工法 (RSP) を適用すると結晶粒度および金属間化合物粒度が改良され、固溶体溶解性が向上し、化学的均質性が改良される。圧密にして結晶粒界を固定するために高安定性の金属間化合物 (Mg_3Si) を選ぶことにより、RSP $Mg-Al-Zn-Si$ 合金において機械的強度の著しい改良 [最高393MPaの0.2%降伏強さ (Y.S.)、最高448MPaの屈服強度 (UTS)、最高9%の伸び (E.I.)] を達成することができる (S. K. ダスら、米国特許第4,675,157号明細書、高力の急速凝固マ

特表平5-504602 (2)

マグネシウムベース金属合金、1987年6月】。Mg-Al-Zn合金に希土類元素(Y, Nd, Pr, Ce)を添加すると、さらにマグネシウム合金の耐食性(3%NaCl水溶液に27°Cで3.4×10⁴秒間浸漬した際に11mdd)および機械的特性【最高435MPaのY, S.、最高476MPaのU, T, S.、最高14%のE.I.】が改良される【S. K. グスおよびC. F. チャン、米国特許第4,765,954号明細書、急速凝固した高力の耐食性マグネシウムベース金属合金、1988年8月】。これらの合金は熔融スピンドル法を利用して急速凝固加工され、その固溶体合金は10°-10°C/秒の速度で冷却され、その間に凝固してリボンまたはシートとなる。その方法はさらに溶融バッフルを移動式支持体と共に運ばれる空気境界層による燃焼、過度の酸化および物理的妨害から保護する手段の設置を含む。この保護は、保護ガス、たとえば空気またはCO₂とSF₆、還元性ガス、たとえばCO、または不活性ガスの混合物をノズルの周りに吸引し、一方では溶融バッフルを妨害する可能性のある余分な気流を排除するという2重の目的をもつシュラウド装置(shrouding apparatus)により与えられる。鋼製のリボンまたはシートは一般に25-100μmの厚さである。急速凝固リボンはそれらを通常の装置、たとえばボールミル、ナイフミル、ハンマーミル、球粉砕機、液体エネルギーミルにより機械的に球粉砕しうるのに十分なほど脆い。球粉砕された粉末は真空ホットプレスして約95%の密度の円筒形ビレットとなすか、または直接に同様なサイズにキャンニングされる。次いでこれらのビレットまたはカンを熱間押出しして、押出し比14:1-22:1の丸または角形のバーにする。

マグネシウム合金は六方晶構造をもつ他の合金と同様に、室温におけるより高められた温度における方がはるかに加工しやすい。室温におけるマグネシウムの基本的変形の規模は、<1, 1, -2, 0>方向に沿った基盤面上におけるすべり、ならびに(1, 0, 1, 2)および<1, 0, -1, 1>方向の面における双晶化の双方を伴う。比較的高い温度(>225°C)においては離体すべり(1, 0, -1, 1) <1, 1, -2, 0>が作動するようになる。hcpマグネシウムにおけるすべり系の数が限定されているため、多結晶質材料の加工に際して塑

性変形適合(coformity)の問題が生じる。その結果、結晶粒界変形の実質的な結晶回転が起こり得ない限り亜型が生じる。成形されたマグネシウム合金部品の製造に関しては、亜型を避ける最低温度と軟化を避ける最高温度の間の温度範囲が極めて狭い。常法により処理されたマグネシウム合金の機械的性質は以下の3因子、すなわち合金の固相線温度、変形速度、および結晶粒度に依存する。マグネシウム合金はそれらの固相線温度から55°C(100°F)以内で鍛造されることが多い【Metals Handbook, Forming and Forging, 14卷, 第9版, ASMインターナショナル, 1988, 259-260頁】。例外は高純度ZK60であり、これは時にはインゴット断面に附して生成する低融点共融化合物を少量含有する。約315°C(600°F)一この共融化合物の融点一以上で行われるこの合金の鍛造は、寄しい亜型を生じる可能性がある。共融化合物を溶解し、より高い固相線温度を回復するために鉄浴インゴットを高められた温度で長期間保持することにより、この問題は最小限に抑えられる。マグネシウムの鍛造品において発現する機械的性質は、鍛造に際して説明されたひずみ硬化に依存する。ひずみ硬化は鍛造温度を実用的な程度に低く維持することにより達成される: しかし温度が低すぎると、亜型が生じる。急速凝固したマグネシウム合金から製造された成形マグネシウム部品を金属工作法により加工することは比較的難である。バスクおよびレオントス【R. S. Busk, T. I. Leontis, "粉末状マグネシウム合金の押出し", Trans. AIME, 188(2) (1950), p. 297-306】は、多数の市販マグネシウム合金の研磨粉末を316°C(600°F)-427°C(800°F)の温度範囲で熱間押出しすることを研究した。粉末から押出された合金の押出し形状の特性は、永久成形ビレットからの押出し品と著しくは異ならなかった。イセローおよびリツタノ【(S. Isidorow, F. J. Rizzitano), "ミクロ熱入れしたマグネシウムZK60A合金", Intern'l J. of Powder Metallurgy and Powder Technology, 10(3) (1974), p. 217-227】は、回転電極法により製造された市販のZK60Aマグネシウム合金粉末について、周囲温度から371

°C(700°F)までの種々の押出し温度を用いた。室温押出し品の機械的性質はバスクおよびレオントスによって得られたものより良好であったが、121°C(250°F)で押出されたものは常法により処理されたものと急速凝固材料との間で有意差を示さなかった。しかし彼らは表面に有意の離層を認めており、室温押出し品からの軸方向の機械的性質を比較する際には注意を払わなければならない: また横方向の特性は著しく劣る可能性がある。

当技術分野には、急速凝固マグネシウム合金、特に合金に高い強度および良好な延性と共に良好な耐食性を付与する金属間化合物が均一に分散含有されるものから圧密された複雑なネット状物品を経済的に製造することが依然として要望されている。

発明の要約

本発明は、高力耐食性マグネシウムベース合金から加工された塑性成形性金属の複雑なネット状物品(superplastic forming metal complex net shape article)の製法を提供する。この合金は急速凝固して(rapidly solidified)リボンまたは粉末となし、繊細なミクロ組織(fine microstructure)を備えたバルク成形品に圧密するのに特に適している。一般にこれらの合金は本質的に式Mg...Al, Zn, Xからなる組成をもち、式中のXはマンガン、セリウム、ネオジム、プラセオジムおよびイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、"a"は約0-15原子%、"b"は約0-4原子%、"c"は約0.2-3原子%、残部はマグネシウムおよび付属する不純物であり、ただし存在するアルミニウムと亜鉛の合計は約2-15原子%である。

本発明の成形品に用いられるマグネシウム合金は、熔融スピンドル法を利用して急速凝固加工され、その固溶体合金は10°-10°C/秒の速度で冷却され、その間に固体リボンまたはシートに成形される。その方法はさらに溶融バッフルを移動式支持体と共に運ばれる空気境界層による燃焼、過度の酸化および物理的妨害から保護する手段の設置を含む。この保護は、保護ガス、たとえば空気またはCO₂とSF₆、還元性ガス、たとえばCO、または不活性ガスの混合物をノズルの周りに吸引し、一方では溶融バッフルを妨害する可能性のある余分な気流を

排除するという2重の目的をもつシュラウド装置により与えられる。

合金元素マンガン、セリウム、ネオジム、プラセオジムおよびイットリウムは、合金組成に応じて急速凝固加工に際し金属間化合物相、たとえばMg₂Ce、Al₂Nd、Mg₂Pr、Al₂Yの微細な均一分散物を形成する。これらの微細に分散した金属間化合物相は合金の強度を高め、高められた温度での粉末の圧密に際して結晶粒界を固定することによって微細な結晶粒度を維持するのに役立つ。合金元素アルミニウムおよび亜鉛を添加することは、マトリックス固溶体の強化によって、およびある種の時効硬化性折出物、たとえばMg₂Al₃およびMg₂Znの形成によって、強度に寄与する。

本発明によれば、成形品は圧密された金属合金物品から製造される。物品の圧密は、マグネシウムベース合金の粉末粒子をキャンニングして、またはキャンニングせずに圧縮し、そしてガス抜きすることにより行われる。粉末粒子は真空中で150-275°Cのプレス温度に加熱することにより熱間プレスすることができ、これにより分散した金属間化合物相の粗大化が最小限に抑えられる。これらの粉末粒子は常法、たとえば押出しにより、バルク成形品に成形することができる。本発明は、成形されたマグネシウム部品を鍛造および塑性成形(0.0021-0.0001m/秒の速度で160-275°Cの温度において)により金属工作して、複雑なネット状となす方法を提供する。

上記方法によりマグネシウムベース合金から製造された圧密金属物品は、良好な耐食性(すなわち3%NaCl水溶液に25°Cで96時間浸漬した場合、50ミル/年(1.27mm/年)以下の腐食速度)、ならびに高い引張り強さ【最高513MPa(74.4kgf/mm²)】および良好な延性(すなわち>5%の引張り伸び)を室温で示す。圧密物品から製造された塑性成形品において提示されるこれらの特性の組み合わせは、通常のマグネシウム合金よりも優れている。これらの成形品は高い強度および延性と共に良好な耐食性が重要であるヘリコプター、ミサイルおよび機械の構造部材としての用途に適している。

図面の簡単な説明

以下の詳細な説明および添付の図面を参照することによって本発明はより十分

特表平5-504602 (3)

本発明の成形品がそれから製造される圧密物品の合金は、光学顕微鏡写真によつては解像されない極めて微細なミクロ組織をもつ。透過型電子顕微鏡写真によれば、0.2-1.0μmのサイズの固溶体相の均一なセル状網目構造 (cellular network) が、0.1μm以下であつてマグネシウムおよび本発明に從つて添加された他の元素からなる極めて微細な2元または3元金属間化合物相の折出物と共に解明される。

本発明の合金の機械的特性 [たとえば0.2%降伏強さ (YS) および極限引張り強さ (UTS)] は、金属間化合物相の折出物が平均サイズ0.1μm以下である場合、より好ましくは平均サイズ0.03-0.07μmである場合に、実質的に改良される。平均サイズ0.1μm以下の金属間化合物相の折出物が存在することによって、高められた温度における粉末の圧密に際して結晶粒界が固定され、その結果高圧密に際して微細な結晶粒度が実質的に保持される。

第1(a)および1(b)図には、それぞれ本質的に組成Mg₂Zn₂Al₁Ce₁およびMg₂Zn₂Al₁Y₁からなる合金より製造されたリボンのミクロ組織が示される。図示されたミクロ組織は10¹℃/秒以上の冷却速度で凝固した試料に典型的なものであり、140-200kg/mm²の高い硬度に寄与する。Mg-Al-Zn-X合金の高い硬度は、鉄放しリボンに見られる微細なミクロ組織によって理解される。Ce、PrおよびNdを含有する合金の鉄放しミクロ組織は極めて類似しており、セルの内部およびセル境界の双方にMg₂X (X-Ce、Pr) 折出物を含むセル状ミクロ組織を示す (第1(a)図)。YおよびNdを含有する合金は、第1(b)図全体に均一に分散したAl₁X (X-Y、Nd) の微細な球状折出物を示す。

鉄放しのリボンまたはシートは一般に25-100μmの厚さである。上記組成の急速凝固材料は、それらを通常の装置、たとえばポールミル、ナイフミル、ハンマーミル、微粉砕機、液体エネルギーミルなどにより機械的に微粉砕せしむるのに十分なほど無い。リボンを微粉砕する程度に応じて、種々の粒度が得られる。通常は粉末は平均厚さ100μm以下の小平板からなる。これらの小平板は微粉砕に際してリボンの破断により生じた不規則な形状を特色とする。

に理解され、多くの利点が明らかになるであろう：

第1(a)図は合金Mg₂Zn₂Al₁Ce₁の鉄放しリボンの透過型電子顕微鏡写真であり、その微細な結晶粒度および折出物を示す：

第1(b)図は合金Mg₂Zn₂Al₁Y₁の鉄放しリボンの透過型電子顕微鏡写真である：

第2(a)図は合金Mg₂Zn₂Al₁Ce₁の押出しし放しのバルク圧縮品の透過型電子顕微鏡写真である：

第2(b)図は合金Mg₂Zn₂Al₁Y₁の押出しし放しのバルク圧縮品の透過型電子顕微鏡写真であり、圧縮後に保持される微細な結晶粒度および分散質粒度を示す：

第3(a)図は合金Mg₂Zn₂Al₁Nd₁から180℃の温度において中程度の速度で圧密された圧縮品の顕微鏡写真である；および

第3(b)図は合金Mg₂Zn₂Al₁Nd₁から160℃の温度において低速で圧密された圧縮品の顕微鏡写真であり、ひずみ速度が合金の超塑性成形性に及ぼす影響を示す。

発明の詳細な説明および好ましい形態

本発明によれば、急速凝固合金から圧密された物品より成形品が製造される。この合金は本質的にアルミニウム約0-15原子%、亜鉛約0-4原子%、マンガン、セリウム、ネオジム、ラセオジムおよびイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素約0.2-3原子%と合金した公称上純粋なマグネシウムからなり、群部はマグネシウムおよび付随する不純物であり、ただし存在するアルミニウムおよび亜鉛の合計は約2-15原子%である。この合金を保護性環境で溶融し、保護性環境内で溶融物を急速に移動している冷却面と接触する方向に向けることにより少なくとも約10¹℃/秒の速度で急冷し、これにより急速凝固リボンを形成する。これらの合金リボンは高い強度および高い硬度 (すなわち少なくとも約125kg/mm²のミクロビッカース硬度) を備えている。アルミニウムを亜鉛の添加なしに合金する場合、最小アルミニウム含量は好ましくは約6原子%以上である。

粉末は既知の方法、たとえば熱間アイソスチックプレス、熱間圧延、熱間押出し、熱間鍛造、冷間プレスおよびこれに硬く焼結などによって圧密して、十分に緻密なバルク部品となすことができる。一般にこれらの合金の微粉砕粉末は直徑5.0-11.0mm、長さ5.0-14.0mmの円筒形ビレットに真空ホットプレスされるか、または直接に直徑が最高28.0mmにキャンニングされる。次いでこれらのビレットまたはカンを0.00021-0.00001m/秒の速度で熱間押出しして、押出し比14:1-22:1の丸または角形のバーにする。一般に押出しされたバーは最短寸法において測定して少なくとも6mmの厚さをもち、次いで熱間圧延して厚さ1mmのプレートとなしうる。押出し温度は普通は150-275℃である。押出されたバーは0.00021-0.00001m/秒の速度で超塑性成形することにより、最短方向に沿って測定して少なくとも1mmの厚さをもつ複雑な平坦な形状に加工することもできる。超塑性成形温度は160-275℃である。意外にも、このhcp金属の超塑性成形が可能であること、およびこれらの合金の超塑性成形は通常の成形/鍛造温度より低い成形/鍛造温度を可能にすることが見出された。

圧密のち得られるミクロ組織は合金組成および圧密条件に依存する。高温での過度の期間は微細な折出物を最適なサブミクロンサイズより粗大化し、特性の劣化、すなわち硬度および強度の低下をもたらす可能性がある。従つて、通常の成形より低い温度における超塑性成形が可能であることにより、ミクロ組織を改良し、強度を高める機会が提供される。

第2(a)および2(b)図に、それぞれ合金Mg₂Zn₂Al₁Ce₁およびMg₂Zn₂Al₁Y₁につき典型的に示されるように、本発明の圧縮圧密された物品は平均粒度0.5μmの固溶体相からなり、合金に応じて実質的に均一に分布した分散金属間化合物相Mg₂X (X-Ce、Pr)、Al₁NdまたはAl₁Y₁を含有し、さらにこのミクロ組織は相Mg₂Al₁のアルミニウム含有折出物および亜鉛含有相Mg₂Znを含む。Mg₂Al₁相およびMg₂Zn相は双方とも通常はMg₂X相より大きく、圧密温度に応じて0.5-1.0μmのサイズである。

室温 (約20℃) では、圧縮圧密された物品はロックウェルB硬度少なくとも55を示し、より一般的には65以上である。さらに、本発明の成形品がそれから製造される圧密物品の極限引張り強さは少なくとも約378MPa (55ksi) である。室温におけるこれらの合金の高い強度 [最高456MPa (66.2ksi) の0.2%YSおよび最高513MPa (74.4ksi) のUTS] は、100℃で試験した場合はそれらの室温値の2/3 [0.2%YS-250-330MPa (36.3-48.0ksi)、UTS-300-380MPa (43.6-55.2ksi)] に低下し、150℃で試験した場合はそれらの室温値の1/3または1/4 [0.2%YS-110-160MPa (16.0-23.2ksi)、UTS-140-190MPa (20.3-27.6ksi)] に低下する。これらの強度低下に伴つて、伸びが10-40倍増大し、それぞれ100℃ (伸び45-65%) および150℃ (伸び190-220%) において破断し、150℃における強度水準は圧縮用インゴット合金ZK60およびAZ91HPに匹敵する。圧密物品の機械的特性はひずみ速度にも強く依存する。一定の温度においては、ひずみ速度が増大すると引張り強さが増大する。さらに、ひずみ速度に対する強度の依存性は温度の上昇に伴つて増大する。高温および低いひずみ速度における試験によって、延性は改良される傾向を示す。圧密物品において超塑性引張 (伸び>100%) は試験温度150℃およびひずみ速度<1×10⁻¹/秒において生じた。合金の低い流れ応力および高い延性的組み合わせによって、それらは超塑性成形、たとえば熱間圧延および熱間鍛造に極めて有用なものとなる。低温で精密ダイにより鍛造した場合、複雑な部品を1工程で、卓越した形状精度において、亜鉛なしに成形することができる。低いひずみ速度におけるこれらの合金の極めて低い流れ応力は、これらの鍛造品を160℃程度の低い温度で軽量プレスにおいて鍛造しうることを意味する。

以下の実施例は本発明をより完全に理解するために提示される。本発明を説明するために示された個々の手法、条件、材料および報告されたデータは例示であつて、本発明の範囲を限定するものと解すべきではない。

特表平5-504602 (4)

実施例1

サンプル試料を上記の方法に従い、過圧されたアルゴンまたはヘリウムを用いて沿圧マグネシウム合金をノズルから約900-1500m/分の表面速度を生じるべく回転している水冷式鋼管をノズル上へ押出することにより調製した。リボンは0.5-2.5cmの幅であり、約2.5-10.0mmの厚さであった。

各試料に添加された装填重量に基づく合金の公称組成をそれらの焼成し硬度値と共に第1表にまとめる。硬度値は冷却支持体に面したリボン表面において測定される；この表面は通常は他の表面より平滑である。本発明の成形品に用いたこれらのMg-Al-Zn-X合金のミクロ硬度は140-200Kg/mm²である。焼成し硬度は希土類元素が増大するのに伴って増大する。各種の希土類元素がMg-Al-Zn-X合金に及ぼす硬度増大作用は類似する。比較のため、同時に第1表に市販の耐食性高純度マグネシウムAZ91C-HP合金の硬度を挙げる。本発明の成形品に用いた合金の硬度は市販のAZ91C-HP合金よりも高いことが分かる。

第1表

R. S. Mg-Al-Zn-X鋼放しリボンの
ミクロ硬度値 (Kg/mm²)

試料	合金の公称原子%	硬度
1	Mg _{92.5} Zn ₂ Al ₅ Ce _{0.5}	151
2	Mg ₉₂ Zn ₂ Al ₅ Ce ₁	186
3	Mg _{92.5} Zn ₂ Al ₅ Fe _{0.5}	150
4	Mg ₉₁ Zn ₂ Al ₅ Y ₂	201
5	Mg ₈₈ Al ₁₁ Mn ₁	162
6	Mg _{88.5} Al ₁₁ Mn _{0.5}	140
7	Mg ₉₂ Zn ₂ Al ₅ Nd ₁	183

本発明の範囲外の合金

市販の合金AZ91C-HP

(Mg_{91.7}Al_{8.0}Zn_{0.2}Mn_{0.1}) 114

急速凝固リボンをまずナイフミリングし、次いでハンマー・ミリングして-40℃のオーバーの粉末を調製した。粉末を真空ガス抜きし、200-275℃で熱間プレスした。この圧縮体を200-250℃の温度で押出し比14:1-22:1において押出した。圧縮体は押出し速度で約20分から4時間ソーキングされた。押出されたバルク圧縮バーから引張り試料を機械加工し、1軸引張りによりひずみ速度約5.5×10⁻⁴/秒で室温において引張り特性を測定した。引張り特性を室温で測定したロックウェルB (R_b) 硬度と共に第2表にまとめる。これらの合金は65-約81R_bの高い硬度を示す。

大部分の市販のマグネシウム合金は約50R_bの硬度をもつ。通常のアルキメデス法により測定したバルク圧縮試料の密度を同様に第2表に挙げる。

本発明の合金の降伏強さ (YS) オおよび延性引張り強さ (UTS) は双方とも著しく高い。たとえば合金Mg-Al-Zn-X合金に及ぼす硬度増大作用は類似する。比較のため、同時に第1表に市販の耐食性高純度マグネシウムAZ91C-HP合金の硬度を挙げる。本発明の成形品に用いた合金の硬度は市販のAZ91C-HP合金よりも高いことが分かる。

本発明の範囲外の合金

市販の合金AZ91C-HP

(Mg_{91.7}Al_{8.0}Zn_{0.2}Mn_{0.1}) 114

急速凝固Mg-Al-Zn-X合金押出し品の延性特性

公称組成 密度 硬度 Y. S. U. T. S. 伸び
(原子%) (g/c. c.) (R_b) (MPa(Ksi)) (MPa(Ksi)) (%)

Mg _{92.5} Zn ₂ Al ₅ Ce _{0.5}	1.89	66	359 (52.1)	425 (61.7)	17.5
Mg ₉₂ Zn ₂ Al ₅ Ce ₁	1.93	77	425 (61.7)	487 (70.6)	10.1
Mg _{92.5} Zn ₂ Al ₅ Fe _{0.5}	1.89	65	352 (51.1)	427 (61.9)	15.9
Mg ₉₁ Zn ₂ Al ₅ Y ₂	1.93	81	456 (66.2)	513 (74.4)	5.0
Mg ₈₈ Al ₁₁ Mn ₁	1.81	66	373 (54.2)	391 (56.8)	3.5
Mg ₉₂ Zn ₂ Al ₅ Nd ₁	1.94	80	436 (63.3)	476 (69.1)	13.8

本発明の範囲外の合金

市販の合金

YS 60 A-TS
(Mg_{97.7}Zn_{2.1}Fe_{0.2}) 1.83 50 303 (43.9) 365 (52.9) 11.0
YS 91 HP-TS
(Mg_{91.7}Al_{8.0}Zn_{0.2}Mn_{0.1})
1.83 50 131 (18.0) 276 (40.0) 5.0

性のため、これらのアルミニウム-希土類またはマグネシウム-希土類金属間化合物の微細な分散質は高温圧密に照して認めうるほどに粗大化せず、押出しし放し試料について第2図の顕微鏡写真および第3表の定量的結果に示すように、結晶粒界を固定するのに極めて有効である。これらの微細な結晶粒度および分散質サイズによって、実施例2に示す常法により処理された材料と比較して機械的特性が著しく改善される。

第3表

選ばれたR. S. Mg-Al-Zn-Xの
焼成しお上げ押出し試料のTEMミクロ組織分析

No.	公称組成 (原子%)	粒径 結晶粒 (μm)	セル サイズ (μm)	折出物サイズ(μm) Mg Zn (μm)
1	Mg ₉₂ Zn ₂ Al ₅ Ce ₁ (a)	0.56	0.14	0.07
2	Mg ₉₂ Zn ₂ Al ₅ Ce ₁ (b)	0.70	-	0.56
3	Mg _{92.5} Zn ₂ Al ₅ Fe _{0.5} (a)	0.70	0.34	0.15
4	Mg _{92.5} Zn ₂ Al ₅ Fe _{0.5} (b)	0.70	-	0.13
5	Mg ₉₁ Zn ₂ Al ₅ Y ₂ (b)	0.36	-	0.23

第3表(续)

No.	折出物サイズ(μm)			体積分率 (%)
	Mg ₁₇ Al ₁₂ (Mg-Ce, Fe, Y)	Mg ₂ X (Al ₂ Y)	Al ₂ Y (Al ₂ Y)	
1	-	0.04	-	-
2	0.56	0.04	-	2.13
3	0.13	0.04	-	-
4	0.65	0.03	-	2.02
5	0.23	-	0.04	2.56

(a)焼成し (b)押出しし放し

急速凝固Mg-Al-Zn-X合金の焼成しリボンおよびバルク押出し試験片を透過型電子顕微鏡検査用として、ジェットシンニング (Jet thinning) およびイオンミリングの組み合わせにより調製した。第3表に示すように、選ばれたR. S. Mg-Al-Zn-X焼成し試料の定量的ミクロ組織分析は、微細な結晶粒度0.36-0.70μmおよび微細なセルサイズ0.09-0.34μmである。マグネシウム粒度が上記の急速凝固法により得られたことを示す。0.04-0.07μmの微細な分散質サイズのマグネシウム-希土類またはアルミニウム-希土類金属間化合物も得られる。高い融点および耐熱された固溶体溶解

特表平5-504602 (5)

温度およびひずみ速度が押出し $Mg - Al - Zn - X$ 合金の引張り特性に及ぼす影響を、 $2 \times 10^{-1} - 2 \times 10^{-4}$ 秒のひずみ速度および室温から $150^{\circ}C$ までの温度における1秒引張りにより評価した。試験前に試料を試験温度に30分間保持した。押出し $Mg - Al - Zn - X$ 合金の室温引張り強さに比べて、 $100^{\circ}C$ でひずみ速度 5×10^{-4} 秒において試験した場合、Y. S. は約 $3.8 - 4.1$ ksi に低下し、U. T. S. は $4.4 - 4.8$ ksi に低下し、伸びは 5.0% に増大する。試料を $150^{\circ}C$ で試験した場合、さらに引張り強さが低下し (Y. S. - $1.6 - 1.8$ ksi, U. T. S. - $2.1 - 2.2$ ksi)、これに伴って高い伸び (伸び $> 2.0\%$) が生じる。これらの希土類含有合金における塑性挙動 (伸び $> 1.0\%$) は、急速凝固法により得られる微細な結晶粒度および分散質粒度によるものである。

実施例4

温度およびひずみ速度が押出し $Mg - Al - Zn - X$ 合金の引張り特性に及ぼす影響を、 $2 \times 10^{-1} - 2 \times 10^{-4}$ 秒のひずみ速度および室温から $150^{\circ}C$ までの温度における1秒引張りにより評価した。試験前に試料を試験温度に30分間保持した。押出し $Mg - Al - Zn - X$ 合金の室温引張り強さに比べて、 $100^{\circ}C$ でひずみ速度 5×10^{-4} 秒において試験した場合、Y. S. は約 $3.8 - 4.1$ ksi に低下し、U. T. S. は $4.4 - 4.8$ ksi に低下し、伸びは 5.0% に増大する。試料を $150^{\circ}C$ で試験した場合、さらに引張り強さが低下し (Y. S. - $1.6 - 1.8$ ksi, U. T. S. - $2.1 - 2.2$ ksi)、これに伴って高い伸び (伸び $> 2.0\%$) が生じる。これらの希土類含有合金における塑性挙動 (伸び $> 1.0\%$) は、急速凝固法により得られる微細な結晶粒度および分散質粒度によるものである。

第4表

押出し放し R. S. $Mg - Al - Zn - X$ 合金の
高められた温度における引張り特性 (ひずみ速度 5×10^{-4} 秒)

No.	公称組成	試験温度	Y. S. (ksi)	U. T. S. (ksi)	伸び (%)
1	$Mg_{91}Zn_2Al_5Y_2$	100	267 (41.7)	330 (47.9)	52.3
		150	110 (16.0)	148 (21.5)	219.5
2	$Mg_{92}Zn_2Al_5Nd_1$	50	353 (51.4)	444 (64.3)	28.4
		100	258 (37.5)	305 (44.3)	50.3
		150	125 (18.2)	133 (22.2)	199.8

圧密物品の引張り特性はひずみ速度にも依存する (第5表)。一定の温度では、ひずみ速度が増大すると引張り強さが増大する。さらに強度のひずみ速度依存性は温度の上昇に伴って増大する。高温および低いひずみ速度における試験によって、延性は改良される傾向を示す。押出し放しのバーにおいて、超塑性挙動 (伸び $> 1.0\%$) は試験温度 $150^{\circ}C$ およびひずみ速度 $< 1 \times 10^{-4}$ 秒において

生じた。本発明の合金の低い流れ応力 (降伏強さ 2.5 ksi) および高い延性 ($> 1.0\%$) の組み合わせによって、それらは超塑性成形、たとえば熱間隙造に極めて有用なものとなる。第3図は、 $160^{\circ}C$ において低速で、および $180^{\circ}C$ において中程度の速度で鍛造された $Mg - Zn - Al - Nd$ の2種の押出しバーを示す。試料が中程度の速度 (0.00021 m/s) で鍛造された場合、大きな亀裂が生じた (第3 (a) 図)。ラム速度を 0.00001 m/s に低下させると、試料の亀裂は隠され、成形性が改良された (第3 (b) 図)。鍛造放しの試料の機械的特性は押出し放しの試料とほぼ等しい (第6、7表)。低速で精密ダイにより鍛造した場合、複雑な部品を1工程で、卓越した形状精度において、亀裂なしに成形することができる。市販の合金 ZK60Aにおいては同じ鍛造条件下で美しい亀裂が見られた点に注目すべきである。

第5表

温度およびひずみ速度が 押出し放しの R. S. $Mg - Al - Zn - X$ 合金の 引張り特性に及ぼす影響

試験温度	ひずみ速度	Y. S. (ksi)	U. T. S. (ksi)	伸び (%)
20	2×10^{-4} (sec)	396 (57.8)	449 (65.3)	18.0
20	55.0	453 (68.6)	454 (65.9)	11.7
20	250.0	420 (65.4)	437 (72.2)	5.4
50	2.5	332 (48.3)	375 (54.3)	36.1
50	55.0	395 (57.4)	444 (64.3)	28.4
50	250.0	400 (58.1)	449 (65.3)	21.3
100	2.5	169 (22.3)	200 (29.1)	104.5
100	55.0	258 (37.3)	305 (44.3)	50.3
100	250.0	287 (41.7)	338 (49.1)	45.8
150	2.5	58 (8.3)	63 (9.1)	139.6
150	55.0	125 (18.2)	153 (22.2)	199.8
150	250.0	164 (23.8)	200 (29.1)	79.4

第6表

鍛造速度で押出された
鍛造 R. S. $Mg - Al - Zn - X$ 合金の室温引張り特性

鍛造温度	ラム 速度	亀裂	Y. S. MPa (ksi)	U. T. S. MPa (ksi)	伸び (%)
150	低	ごく小さい	444 (64.5)	489 (72.5)	10.2
180	低	無し	451 (65.5)	505 (73.4)	12.8
180	高	大きい	—	—	—
220	高	無し	451 (65.0)	516 (75.0)	13.0

第7表

低速で押出された
鍛造 R. S. $Mg - Al - Zn - X$ 合金の室温引張り特性

鍛造温度	ラム 速度	亀裂	Y. S. MPa (ksi)	U. T. S. MPa (ksi)	伸び (%)
150	低	ごく小さい	461 (67.0)	523 (76.0)	8.4
160	低	無し	450 (65.4)	512 (74.4)	9.1
190	低	無し	484 (70.3)	540 (78.6)	6.8
210	低	無し	457 (66.4)	510 (74.1)	8.8
220	高	大きい	—	—	—
230	高	小さい	469 (68.1)	536 (77.0)	7.6
240	高	小さい	470 (68.3)	529 (76.9)	7.2

実施例5

本発明により製造された直径 $1''$ (2.54 cm) の押出し品 (R. S. $Mg - Al - Zn - X$) の室温引張り特性を評価し、先行技術 (S. K. ダスおよび C. F. チャン、米国特許第 4,765,954 号明細書、急速凝固した高力の耐食性マグネシウムベース合金、1988年8月) により製造された押出し品の引張り特性と比較した (第8表)。先行技術に文献の方法による押出し品には美しい亀裂が生じるため、押出しに際して温度が上昇する。その結果、先行技術による押出し品は高温の影響を受け、折出物の粗大化、ならびに降伏強さおよび極限引張り強さなどの機械的特性の低下、ならびに成形品におけるこれらの機械的特性の不均一さを生じる可能性がある。しかし塑性成形法により、押出しに際しての断熱的な熱の蓄積が最小限に抑えられ、押出し品全体において頭著に均一な機械的特性が得られる。

第8表

本発明および先行技術により製造された
直径 $1''$ (2.54 cm) の押出し品 (R. S. $Mg - Al - Zn - X$)
の室温引張り特性の比較

成形法	前部からの セクション	Y. S. (ksi)	U. T. S. (ksi)	伸び (%)
先行技術	0°	67	74	9
	24° (約 61 cm)	61	68	15
本発明	0°	67	74	12
本発明	24° (約 61 cm)	67	74	13

以上、本発明につきかなり詳細に述べたが、これらの詳細に固執する必要はなく、他の変更が当業者には自明であり、これらはすべて請求の範囲に定めた本発明の範囲に含まれる。

BEST AVAILABLE COPY

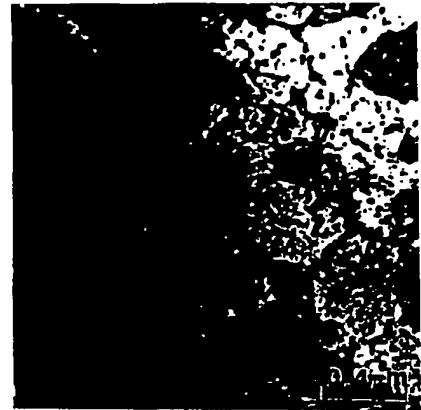


Figure 1(a)

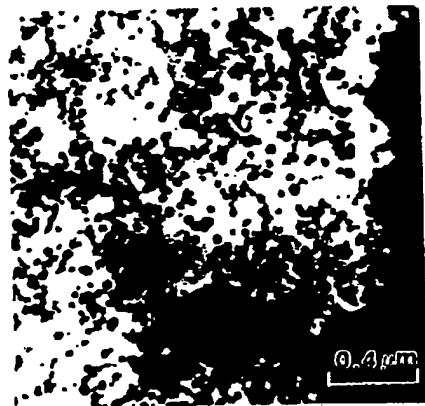


Figure 1(b)



Figure 2(a)



Figure 2(b)

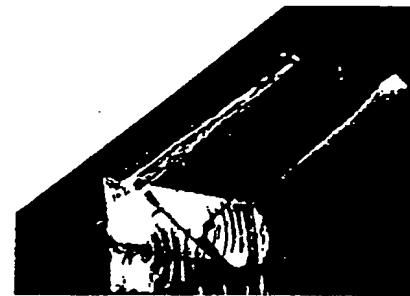


Figure 3(a)

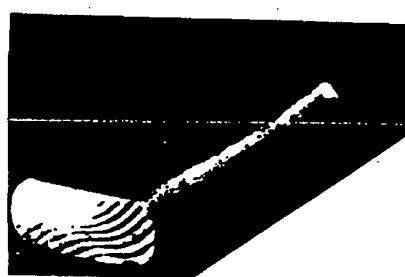


Figure 3(b)

BEST AVAILABLE COPY

要約書

急速凝固マグネシウムベース金属合金からなる複雑な部品が、160-275℃の速度において0.00021-0.00001m/秒の速度で塑性成形することにより製造され、それらの成形性は改良され、成形をより低い温度で実施することが可能となる。急速凝固マグネシウムベース合金は本質的に式Mg...Al...Zn...X...からなる組成をもち、式中のXはマンガン、セリウム、ネオジム、プラセオジムおよびイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、"a"は約0-15原子%、"b"は約0-4原子%、"c"は約0.2-3原子%、残部はマグネシウムおよび付随する不純物であり、ただし存在するアルミニウムと亜鉛の合計は約2-15原子%である。これらの合金は微細な結晶粒度の微細に分散したマグネシウム-、アルミニウム-希土類金属間化合物相を含む。成形すると、その部品は高い引張り強さおよび良好な延性と共に良好な耐食性を示し、これらの特性の組み合わせは通常のマグネシウム合金のものより優れている。この部品は高い強度および延性と共に良好な耐食性が重要であるヘリコプター、ミサイルおよび機体の構造部材として用いるのに適している。

特表平5-504602 (8)

國 保 護 會 告

US 9101048
SA 45409

Patent document cited in search report	Publisher date	Patent family country	Publisher date
EP-A- 0219528	25-04-87	US-A- 4765964 JP-A- 62061446 US-A- 48530235 US-A- 4857209	23-03-88 14-04-87 01-02-89 15-04-89
WO-A- 8911532	30-11-89	US-A- 4932209 EP-A- 0417206	03-07-90 29-03-91
EP-A- 0104774	04-04-84	AU-B- 569476 AU-A- 1046283 CA-A- 1198456 GB-A- 8 2126718 JP-A- 5905000 US-A- 4871272	04-02-88 28-02-85 31-12-85 04-04-88 15-02-88 15-02-88

第1頁の続き

⑤ Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号
2018-44

②発明者 チヤン, チンーフォン
②発明者 レイボウルド, デレク

アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モーリス・ブレインズ, リン・ドライブ 595
アメリカ合衆国ニュージャージー州07834, デンヴイル, ホリゾン・ドライブ 2